



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-211879
 (43) Date of publication of application : 02.08.1994

(51) Int.CI. C07F 7/18
 C08G 18/10
 C08G 18/38

(21) Application number : 05-297592 (71) Applicant : BAYER AG
 (22) Date of filing : 04.11.1993 (72) Inventor : ZWIENER CHRISTIAN
 SCHMALSTIEG LUTZ
 PEDAIN JOSEF DR

(30) Priority

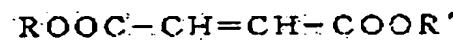
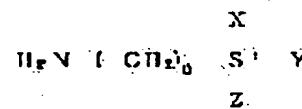
Priority number : 92 4237468 Priority date : 06.11.1992 Priority country : DE

(54) COMPOUND CONTAINING ALKOXYSLANE AND AMINO GROUP

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a new compound useful for preparing prepolymers containing alkoxy silane and urea group.

CONSTITUTION: By reacting amino-alkylalkoxysilane of formula II with a compound of formula III at a temperature in a range of 0 to 100° C, a compound of formula I (wherein R and R1 are each an organic group which is inactive to a isocyanate group at a temperature less than 100° C; X, Y and Z are each an organic group which is inactive to a isocyanate group at a temperature less than 100° C, and one or more of them are alkoxy; n is of 2 to 4), for example diethyl N-(3-triethoxysilylpropyl)aspartate, is provided.



COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

RECEIVED
JUN 13 2002
TC 1700

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211879

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl.*

C 07 F 7/18

C 08 G 18/10
18/38

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M 8018-4H

N F T
NDQ

8620-4 J
8620-4 J

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平5-297592

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル

クーゼン (番地なし)

(72)発明者 クリストアン・ツヴィーナー

ドイツ連邦共和国ディー50735 ケルン、

ヒツトルフシュトラーセ 9

(72)発明者 ルーツ・シュマルステイーク

ドイツ連邦共和国ディー50676 ケルン、

シュヌルガッセ 45

(74)代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルコキシラン基とアミノ基とを含有する化合物

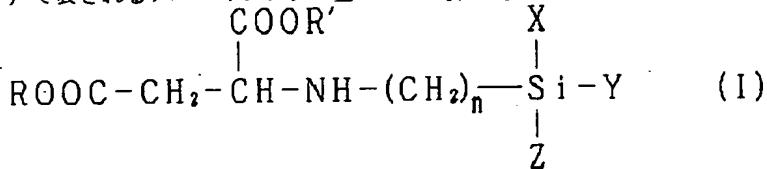
(57)【要約】

【目的】アルコキシラン基と第二アミノ基とを含有する新規な化合物、該化合物の製造方法およびその使用法を提供すること。

【構成】N-アルコキシシリルアルキルアスパラギン酸エステルは、等モル量のアミノアルキルアルコキシランとマレイン酸エステル又はフマル酸エステルとの反応により製造される。これらのN-アルコキシシリルアルキルアスパラギン酸エステルは、アルコキシラン基と尿素基とを含有するプレポリマーの製造において反応体として特に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)で表されるアルコキシシラン基

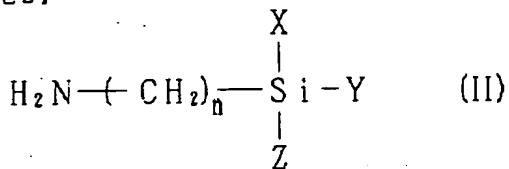


(式(I)において、

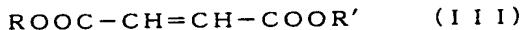
RおよびR'は100°Cより低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一又は異なる有機基を表し、X、YおよびZは100°Cより低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一又は異なる有機基を表し、ただしこの際、これらの基の少なくとも1つはアルコキシ基であることを条件とし、そしてnは2~4の整数を表す。)

【請求項2】 式(II)に該当する等モル量のアミノ-アルキルアルコキシシラン

【化2】



(式(II)において、X、YおよびZは100°Cより低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一又は異なる有機基を表し、ただしこの際これらの基の少なくとも1つはアルコキシ基であることを条件とし、そしてnは2~4の整数を表す。)と、式(II)に該当するマレイン酸エステル又はフマル酸エステル



(式(III)において、RおよびR'は100°Cより低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一又は異なる有機基を表す。)とを約0°C~約100°Cの温度範囲内で反応させることを特徴とする請求項1の化合物の製造方法。

【請求項3】 請求項1の化合物をポリイソシアネートと反応させることを特徴とするアルコキシシラン基と尿素基とを含有するプレポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

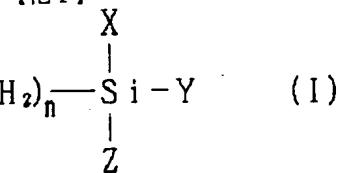
【産業上の利用分野】 この発明はアルコキシシラン基と第二アミノ基とを含有する新規な化合物、該化合物の製造方法、およびアルコキシシラン基と尿素基とを含有するプレポリマーの製造に用いられる有機ポリイソシアネートに対する反応体としての新規化合物の使用、に関する。

【0002】

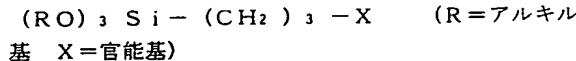
【従来の技術】 加水分解できる有機官能性シランは、従来の重合体化学をシリコーン化学に結び付ける鍵となる

とアミノ基とを含有する化合物。

【化1】



成分である。この目的のための工業的に重要な化合物は、特に一般式



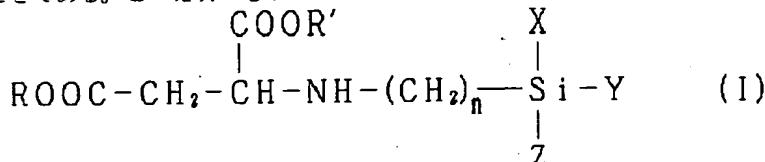
に該当する化合物である。このような化合物は、湿分の存在下に“シラン重縮合”によって架橋する加水分解可能なシリル基と、上記化合物を従来の重合体物質と化学的に結合させることのできる他の官能基Xとの、両者を含有している。(たとえばAngew. Chem. 98 (1986) 237-253を参照)。官能基Xがツエレビチノフ活性水素原子を含有する上式に該当する加水分解可能な官能性シランは、潜在的にポリイソシアネートを改質することができる(たとえばWO 92/05212を参照)。この目的に適う商業的に入手できる製品はNH₂および/又はNH基を含有している。SH基も又、存在していてもよい。

【0003】 SH基を含有するアルコキシシランは、たとえばGB-A(英国公開公報)-1,102,251; EP-A(ヨーロッパ公開公報)-0,018,094; DE-A(ドイツ公開公報)-1,162,818; US-A(米国特許公報)-3,590,065; US-A-3,849,471; US-A4,082,790; US-A-4,012,403; およびUS-A-4,401,286に記載されている。SH基を含有する全てのアルコキシシランはメルカプタン特有の不快臭を有している。したがってその重合体はこれら化合物の残基のため不快臭を有するであろう。アミノ基を含有するアルコキシシランは、たとえばJ. Org. Chem. 36(1971), P. 3120; DE-A-1,152,695; DE-A-1,271,712; DE-A-2,161,716; DE-A-2,408,480; DE-A-2,521,399; DE-A-2,749,316; US-A-2,832,754; US-A-2,971,864; およびUS-A-4,481,364に記載されている。本技術分野で公知の全てのアミノ官能性シランに共通する不利な点は、イソシアネートと極端に反応し易いということである。従って、これらのアルコキシシランは、反応生成物の不相容性、異質性および極端に高い粘度のため、ポリイソシアネートと反応することはできない。湿分によつて架橋し得るα-アミノアルキルシラン誘導体は、German Offenlegungsschriften(ドイツ公開公報) No. 1,812,504および

1, 812, 562によって製造し得る。しかし、そこに記載された官能性シランはその複雑な合成方法のため工業的重要性を達成することはできなかった。

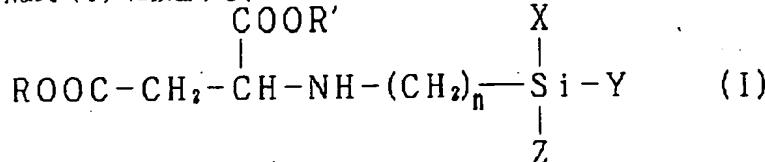
【0004】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、NH基を含有する工業的にたやすく得られるアルコキシシランを提供することである。また、この発明の目的は、NH基を含有する従来技術のアルコキシシランの遭遇する不相容性や異質性や粘度の問題をもたらすことなく、イソシアネートと反応し得るNH基を含有するアルコキシシランを提供することである。この発明のもう1つの



ここにおいて、R, R', X, Y, Zおよびnは下記に明記された基又は変数を表す。

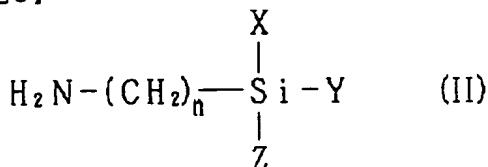
【0006】この発明は式(I)に該当する、アルコキ



式(I)において、RおよびR'は100°Cより低い温度でイソシアネート基に対し不活性な同一又は異なる有機基を表し、X, YおよびZは100°Cより低い温度でイソシアネートに対し不活性な同一又は異なる有機基を表し、ただしこの際これらの基の少なくとも1つはアルコキシ基であることを条件とし、nは2~4の整数を表す。

【0007】この発明は又、式(I)で表されるアルコキシシラン基とアミノ基とを含有する化合物の製造方法に関し、この製造方法では式(II)に該当する等モル量のアミノアルキルアルコキシシラン

【化5】



と、式(III)に該当するマレイン酸エステル又はフマル酸エステル



(ただし両式においてR, R', X, Y, Zおよびnは前記に指示された意味を有する)とを約0°C~約100°Cの温度範囲内で反応させる。

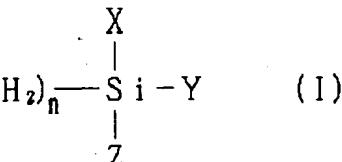
【0008】この発明は又、アルコキシシラン基と尿素基とを含有するプレポリマーの製造方法に関し、この製造方法では式(I)で表される化合物を有機ポリイソ

目的は、NH基を含有する簡単で商業的に有用なアルコキシシランの製造方法を提供することである。

【0005】

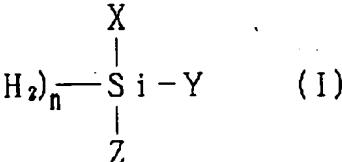
【課題を解決するための手段】これらの目的及び本技術分野で当業者にとって明白であろう他の目的は、約0°C~約100°Cの温度で、与えられた式で表される等モル量のアミノアルキルアルコキシシランとマレイン酸エステル又はフマル酸エステルとを反応させることにより、達成される。この反応の生成物、つまりこの発明のアルコキシシランは、式(I)によって表される。

【化3】



シラン基とアミノ基とを含有する化合物に関するものであり、

【化4】



アネートと反応させる。式(I)、(II)および(III)の各々における好ましい変数は次の通りである。RおよびR'は1~4ヶの炭素原子を有する同一又は異なるアルキル基、最も好ましくはメチル基又はエチル基を表し、X, YおよびZは1~4ヶの炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基を表し、ただしこの際これらの基の少なくとも1つはアルコキシ基であることを条件とし、そしてnは3を表す。

【0009】X, YおよびZの各々がメトキシ基を表す化合物、およびXが1~4ヶの炭素原子を有するアルコキシ基を表し且つYおよびZが1~4ヶの炭素原子を有する同一又は異なるアルキル基又はアルコキシ基を表す化合物が、特に好ましい。式(I)で表される化合物は、式(II)に該当するアミノアルキルアルコキシランを、式(III)で表されるマレイン酸エステル又はフマル酸エステルと反応させることにより製造される。

【0010】第一アミンと、マレイン酸エステル又はフマル酸エステルとの反応は文献から原則的にすでに公知であり、たとえばEP-A-0, 403, 921; DE-OS 1, 670, 812; およびDE-OS 2, 158, 945に記載すみである。しかしながら、これらの刊行物はどれも、アルコキシランー官能性アミンとマレイン酸エステル又はフマル酸エステルとの反応を示唆していない。式(I)で表されるアルコキシシランを製造し得る適当なアミノアルキルアルコキシシランの具

体例は、次の化合物を包含する。2-アミノエチルージメチルメトキシシラン；3-アミノプロピルートリメトキシシラン；3-アミノプロピルートリエトキシシランおよび3-アミノプロピルートリエトキシシラン。3-アミノプロピルートリメトキシシランおよび3-アミノプロピルートリエトキシシランが特に好ましい。

【0011】適當なマレイン酸エステル又はフマル酸エステルの具体例は次の化合物を包含する。マレイン酸ジメチルエステル；マレイン酸ジエチルエステル；マレイン酸ジ-n-ブチルエステル；および対応するフマル酸エステル。マレイン酸ジメチルエステルとマレイン酸ジエチルエステルが特に好ましい。マレイン酸エステル又はフマル酸エステルとアミノアルキルアルコキシシランとの反応は約0℃～約100℃の温度範囲内で行われる。酸エステルとアミノアルキルアルコキシシランの量は、一般に出発物質がモル比1:1で用いられるように選ばれる。反応は溶媒のあるなしに拘わらず実施し得る。しかし、溶媒の使用は余り好ましくない。もし溶媒が用いられる場合は、ジオキサンが好ましい溶媒の例である。反応はもちろん、異なる3-アミノアルキルアルコキシシランの混合物およびフマル酸エステルおよび/又はマレイン酸エステルの混合物を用いて実施できる。アミノ基およびアルコキシシラン基を含有するこの発明の化合物は、無色から淡黄色を呈する。この化合物はさらなる精製を行わずイソシアネート基含有化合物の改質に使用し得る。

【0012】この発明の化合物は、アルコキシシラン基と尿素基とを含有するプレポリマーの製造目的のために、イソシアネート基を含有する化合物に対する貴重な改質剤である。このようなプレポリマーはたとえば“シラン重縮合”により架橋し得る封止剤の製造に使用できる。この目的に用いるときは、プレポリマーはしばしばジブチル錫ジアセテートのような適當な触媒との混合物として用いられる。式(I)で表されるような低分子量で塩基性のアミノアルキルアルコキシシランは、プレポリマーの硬化を促進する。そのため、これらのシランはプレポリマーをシーラントの製造に用いるときに、触媒量で添加し得る。このように我々の発明を記述してきたので、以下の例はそれを実証するために与えられている。これらの例で与えられた全ての%は重量%である。

【0013】

【実施例】

例1

N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジエチルエステル
221.0 g (1.0 mol) の3-アミノプロピルトリエトキシシランが標準攪拌装置に導入された。172.0 g (1.0 mol) のマレイン酸ジエチルエステル

ルが点滴法で室温下に約4時間にわたって添加された。発熱反応は水浴中で装置を冷却することにより、約30℃に維持された。攪拌はそれからさらに8時間、室温下で続けられた。約30 mPa.s (23℃) の粘度を有する透明かつ無色の液体が得られた。塩基滴定は殆ど完全な転換を示した。アミン当量は約398 g (理論値: 393 g) であった。

【0014】例2

N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジメチルエステル
221.0 g (1.0 mol) の3-アミノプロピルトリエトキシシランが標準攪拌装置内に導入された。144.0 g (1.0 mol) のマレイン酸ジメチルエステルが室温下に約4時間にわたって点滴法で添加された。発熱反応は水浴冷却により約30℃に維持された。塩基性触媒転換によりマレイン酸ジメチルエステルから形成されたフマル酸ジメチルエステルの結晶が反応中に容器の壁に沈着し、室温下に約16時間、後攪拌の期間中に反応した。粘度約30 mPa.s (23℃) を有する透明な無色の液体が得られた。塩基滴定により決定されたアミン当量はおよそ372 g (理論値: 365 g) であった。

【0015】例3

N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジ-n-ブチルエステル
221.0 g (1.0 mol) の3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび228.0 g (1.0 mol) のマレイン酸ジ-n-ブチルエステルが例1で用いたのと同じ手順により反応した。透明で淡黄色の液体の粘度は約30 mPa.s (23℃) であった。塩基滴定は約462 g (理論値: 449 g) のアミン当量を示した。

【0016】例4

N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジメチルエステル
179.0 g (1.0 mol) の3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび144.0 g (1.0 mol) のマレイン酸ジメチルエステルが例2で用いられたのと同じ手順に従って反応した。透明で淡黄色の液体の粘度は約30 mPa.s (23℃) であった。塩基滴定は約331 g (理論値: 323 g) のアミン当量を示した。

【0017】例5

N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジエチルエステル
179.0 g (1.0 mol) の3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび172.0 g (1.0 mol) のマレイン酸ジエチルエステルが例1で用いられたのと同じ手順により反応した。約30 mPa.s (23℃) の粘度を有する透明な無色の生成物が得られた。塩

基滴定により決定されたアミン当量は約359g（理論値：351g）であった。

【0018】例6

アルコキシランー官能性ポリウレタンプレポリマーの製造

プレポリマーを形成するため、プロピレングリコールのプロポキシル化によって製造されたOH価56を有するポリエーテルジオール1000gを、80℃、6時間で2,4-トリレンジイソシアネート174gと反応させた。3.5%のNCO含量を有するプレポリマーが得られた。反応混合物を室温に冷却したのち、例1からの、マレイン酸ジエチルエステルと3-アミノプロピルトリエトキシシランの付加物380gを、激しく攪拌しながら点滴法により室温下に添加した。室温下に1時間攪拌すると、混合物からイソシアネート基が消失した。得られた透明で無色の液体は23℃で30000mPa·sの粘度を有していた。

【0019】例7

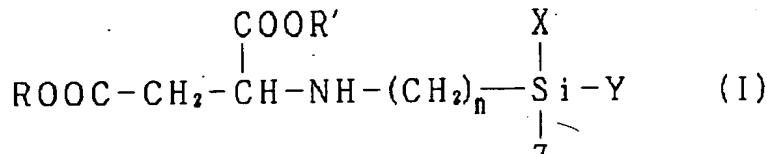
例6からのアルコキシランー官能性ポリウレタンプレポリマーの湿分硬化

例6からの生成物100gを親密にジブチル錫ジアセテート0.5gおよび3-アミノプロピルトリエトキシシラン5gと混合した。ガラス板に塗布したこの物質のフィルム（層厚1mm）は1晩で硬化して不透明な弾性プラスチックになった。

【0020】例8

アルコキシランー官能性ポリウレタンプレポリマーの製造

プロピルグリコールのプロポキシル化とそれに続くプロポキシル化生成物のエトキシル化によって（PO-EO



式（I）において、RおよびR'は100℃より低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一又は異なる有機基を表し、X、YおよびZは100℃より低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一又は異なる有機基であり、ただしこの際これらの基の少なくとも1つはアルコキシ基であることを条件とし、nは2~4の整数を表す。

【0023】2. RおよびR'が1~4ヶの炭素原子を有する同一又は異なるアルキル基を表し、Xは1~4ヶの炭素原子を有するアルコキシ基を表し、YおよびZは1~4ヶの炭素原子を有する同一又は異なるアルキル基またはアルコキシ基を表し、nは3を表す、前記第1項記載の化合物。

3. RおよびR'は各々メチル基またはエチル基を表し、X、YおよびZは各々メトキシ基を表し、nは3を

重量比=85:15）製造されたOH価28を有するポリエーテルジオール2000gを80℃で7時間かけて、2,4-トリレンジイソシアネート80重量%と2,6-トリレンジイソシアネート20重量%とからなる混合物と反応させた。1.8%のNCO含量を有するイソシアネートプレポリマーが得られた。プレポリマーを室温に冷却したのち、例2からの、マレイン酸ジメチルエステルと3-アミノプロピルトリエトキシシランの付加物380gを、激しく攪拌しながら点滴法により室温下に添加した。さらに1時間攪拌すると、混合物からイソシアネート基が消失した。得られた透明で無色の生成物は、粘度28000mPa·s/23℃を有していた。

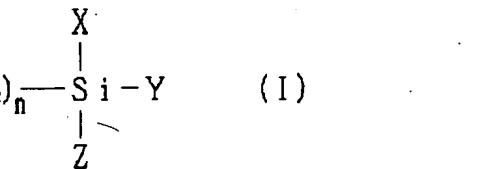
【0021】例9

例8からのアルコキシランー官能性ポリウレタンプレポリマーの湿分硬化

例8からの生成物100gを親密にジブチル錫ジアセテート0.5g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン5gおよびメチルトリメトキシシラン5gと混合した。ガラス板に塗布されたこの物質のフィルム（層厚1mm）は一晩がかかる不透明な弾性プラスチックに硬化した。この発明は説明の目的のため前記に詳細に説明してきたけれども、そのような詳細はもっぱらその目的のためであること、および特許請求の範囲により限定され得る以外はこの発明の精神と範囲とから逸脱することなく当業者により変形がなし得ることは理解されるべきである。この発明は以下の態様を含む。

【0022】1. 式（I）で表されるアルコキシラン基とアミノ基とを含有する化合物であり、

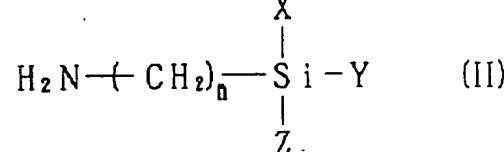
【化6】



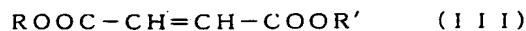
表す、前記第1項記載の化合物。

【0024】4. 式（II）に該当する等モル量のアミノ-アルキルアルコキシランと、

【化7】



（式（III）において、X、YおよびZは100℃より低い温度においてイソシアネート基に対し、不活性である同一又は異なる有機基を表し、ただしこの際これらの基の少なくとも1つはアルコキシ基であることを条件とし、nは2~4の整数を表す。）式（III）に該当するマレイン酸エステル又はフマル酸エステル



(式 (I\ I\ I) においてRおよびR'は100°Cより低い温度においてイソシアネート基に対し不活性である同一または異なる有機基を表す)とを約0°C～約100°Cの温度範囲内で反応させる、前記第1項に記載の化合物の製造方法。

【0025】5. RおよびR'は1～4ヶの炭素原子を有する同一または異なるアルキル基を表し、Xは1～4ヶの炭素原子を有するアルコキシ基を表し、YおよびZ

は1～4ヶの炭素原子を有する同一又は異なるアルキル基又はアルコキシ基を表し、そしてnは3を表す、前記第4項に記載の方法。

6. RおよびR'は各々メチル基又はエチル基を表し、X, YおよびZは各々メトキシ基を表し、そしてnは3を表す、前記第4項に記載の方法。

【0026】7. 前記第1項に記載の化合物をポリイソシアネートと反応させる、アルコキシシラン基および尿素基を含有するプレポリマーの製造方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ヨーゼフ・ペダイン

ドイツ連邦共和国ディー51061 ケルン、
ハーフエルカムブ 6